

## AGENT DE COUPLAGE POUR COMPOSITION ELASTOMERIQUE COMPRENANT UNE CHARGE RENFORÇANTE

La présente invention concerne le domaine des compositions de caoutchouc destinées notamment à la fabrication des pneumatiques, et plus spécialement à la fabrication des bandes de roulement pour véhicules à moteur. Elle a plus particulièrement pour objet une composition élastomérique vulcanisable au soufre comprenant une charge renforçante et un agent de couplage spécifique.

Bien des recherches ont été effectuées pour améliorer les propriétés requises pour les enveloppes des pneumatiques. En liaison avec l'objectif permanent d'économies de carburant pour les véhicules à moteur, on s'efforce ainsi d'améliorer la résistance au roulement des dites enveloppes, tout en maintenant une excellente adhérence tant sur sol sec que sur sol humide, ainsi qu'une résistance à l'usure convenable.

On connaît déjà des compositions élastomériques destinées à former ces bandes de roulement. Elles comprennent en général outre un élastomère diénique une charge renforçante. Cette charge renforçante est généralement du noir de carbone ou de la silice.

On sait que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par la charge, il convient que celle-ci soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible, et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère, et d'autre part à se disperser de façon homogène dans ladite matrice.

De manière connue, le noir de carbone présente une telle aptitude, mais ce n'est pas le cas en général pour les particules de silice. En effet, pour des raisons d'affinité réciproque, les particules de silice ont une fâcheuse tendance à s'agglomérer entre elles dans la matrice élastomère. Cela est néfaste pour les propriétés de renforcement du produit final obtenu après vulcanisation. Cela est également gênant dans la mesure où, augmentant la viscosité de l'élastomère, la silice rend, après son incorporation, la composition élastomérique vulcanisable difficile à travailler ou à malaxer, notamment lorsqu'il s'agit d'incorporer par mélange les additifs non soufrés et le système de vulcanisation, ou lorsqu'on introduit le mélange comprenant tous les ingrédients dans un moule de vulcanisation.

Or l'utilisation de silice dans la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques est particulièrement intéressante, dans la mesure où elle est susceptible d'abaisser la résistance au roulement, et donc d'obtenir une économie substantielle de carburant.

5 L'art antérieur décrit déjà des produits favorisant la dispersion d'une charge, notamment de la silice, dans une composition élastomérique. De tels produits sont souvent appelés agents de couplage.

La demande de brevet européen EP 0501227 mentionne ainsi, pour une composition vulcanisable au soufre comprenant un copolymère d'un diène conjugué renforcé par une silice particulière, l'utilisation de 12,8 parties en poids (pour 100 parties de caoutchouc) d'un agent 10 dit renforçant, comprenant 6,4 parties en poids d'un organosilane polysulfuré.

La demande internationale WO 97/42256 mentionne également pour des compositions élastomériques comprenant de la silice, l'utilisation comme agent de couplage d'un organosilane polysulfuré spécifique : le tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle, connu également sous la dénomination commerciale de Si-69® de Degussa AG. Cet agent de 15 couplage, qui est largement utilisé au plan industriel, présente cependant l'inconvénient d'être excessivement coûteux.

C'est la raison pour laquelle ce document enseigne, pour l'essentiel, des compositions élastomériques comprenant du noir de carbone traité en tant que charge renforçante, pour lesquelles il recommande l'utilisation, comme agent modifiant de pré- 20 vulcanisation, d'un composé organique non silane polysulfuré, par exemple l'utilisation d'un polysulfure de tertiobutyl phenol.

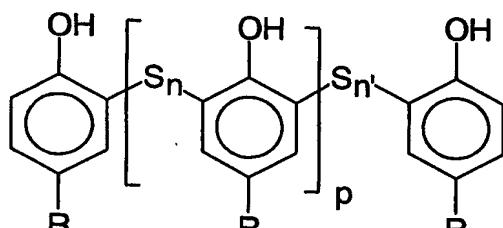
La demande internationale WO 02/083719 s'attache encore au problème du remplacement du tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle comme agent de couplage d'une charge blanche (telle la silice) dans une composition de caoutchoucs diéniques. Elle propose 25 dans ce but des monoorganoxilanes polysulfurés. Toutefois, ces derniers composés conduisent encore à des coûts excessifs, en raison de la chimie utilisée.

On cherche donc -et c'est le but de la présente invention- de nouveaux agents de couplage ayant un coût réduit par rapport au Si-69, et permettant d'assurer des propriétés optimales aux bandes de roulement de pneumatiques, tout en maintenant des propriétés 30 rhéologiques acceptables pour la mise en œuvre et le traitement des compositions vulcanisables, notamment en ce qui concerne leur viscosité.

Dans le présent texte, les % indiqués correspondent, en l'absence d'indication contraire, à des teneurs exprimées en poids.

La présente invention a pour objet une composition élastomérique vulcanisable au soufre comprenant au moins un élastomère diénique et au moins une charge renforçante, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant le mélange dudit élastomère et de ladite charge avec une quantité efficace d'un agent de couplage 5 consistant en une combinaison de :

- 10 à 90 %, de préférence de 50 à 70 % d'un produit (I) consistant en un mélange de polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule :



(I)

10 dans laquelle :

- R est un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 10 ;

- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 8, de préférence entre 1 et 4,

15 - p est un entier compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20 ; et

- de 10 à 90%, de préférence de 30 à 50 % d'un produit (II) constitué par le tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle.

Il a en effet été trouvé, de manière surprenante, que l'introduction d'une quantité efficace du produit de formule (I) permettait, tout en maintenant la viscosité de la composition 20 vulcanisable, de diminuer la quantité requise de tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle (ou Si-69) et d'améliorer les propriétés des bandes de roulement fabriquées à partir de la dite composition, notamment vis-à-vis de la résistance au roulement et de l'adhérence sur sol mouillé. Ainsi, il n'est pas nécessaire de faire appel à des quantités importantes de composés 25 silylés, comme enseigné par l'art antérieur, et l'on dispose d'une alternative technico-économique pratique à l'utilisation exclusive du Si-69.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs élastomères diéniques. Par élastomères diéniques, on entend plus précisément :

(1) les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 22 atomes de carbone, comme par exemple : le butadiène-1,3, le méthyl-2

butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le diéthyl-2,3 butadiène-1,3, le méthyl-2 éthyl-3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3, le méthyl-2 isopropyl-3 butadiène-1,3, le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;

5 (2) les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes conjugués précités entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués précités avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

10 - les monomères vinyles aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme par exemple : le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial « vinyl-toluène », le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;

15 - les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;

20 - les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;

25 les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinyles aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques ;

30 (3) les copolymères ternaires obtenus par copolymérisation d'éthylène, d'une a-oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthyldène norbornène, le dicyclopentadiène (élastomère EPDM) ;

(4) le caoutchouc naturel ;

35 (5) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ces copolymères ;

40 (6) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (5) entre eux.

A titre préférentiel, on utilise un ou plusieurs élastomères choisis parmi le polybutadiène ou le poly(styrène-butadiène) qui conviennent avantageusement à la fabrication des bandes de roulement de pneumatiques.

On peut utiliser dans la composition selon l'invention, une ou plusieurs charges renforçantes, telles qu' une charge blanche et/ou du noir de carbone.

Selon une variante préférée de l'invention, on utilise une charge renforçante blanche.

On entend par l'expression « charge blanche renforçante », une charge blanche 5 capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen que celui d'un agent de couplage, une composition d'élastomère(s) de type caoutchouc, naturel(s) ou synthétique(s).

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de granulés ou de billes.

10 La charge blanche renforçante consiste généralement en de la silice, de l'alumine ou en un mélange de ces deux espèces.

De manière plus préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans la silice, prise seule ou en mélange avec de l'alumine.

15 A titre de silice susceptible d'être mise en œuvre dans la composition selon l'invention conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées connues de l'homme de l'art présentant une surface spécifique BET = à 450 m<sup>2</sup>/g. On préfère les silices de précipitation, celles-ci pouvant être classiques ou hautement dispersibles. Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique, observable par microscopie électronique ou 20 optique, sur coupes fines.

Comme exemples non limitatifs de silices hautement dispersibles, on peut citer celles ayant une surface spécifique CTAB égale ou inférieure à 450 m<sup>2</sup>/g, allant de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g, et particulièrement celles décrites dans le brevet US-A-5 403 570 et les demandes de brevets WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128.

25 Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société AKZO, la silice BV3380 de la société DEGUSSA, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société RHODIA, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la société HUBER.

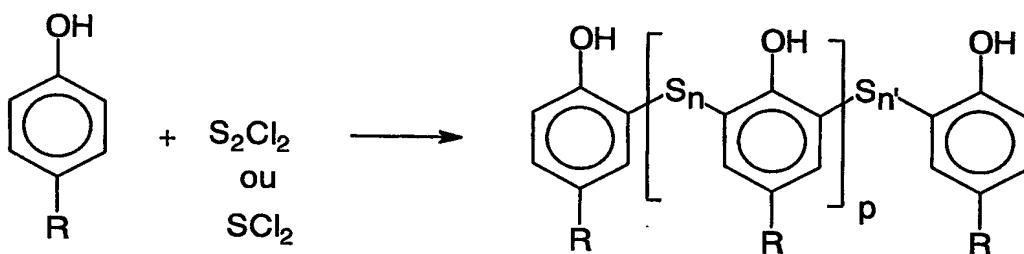
A titre plus préférentiel, conviennent bien les silices de précipitation ayant :

30 - une surface spécifique CTAB allant de 100 à 240 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 100 à 180 m<sup>2</sup>/g,  
- une surface spécifique BET allant de 100 à 250 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 100 à 190 m<sup>2</sup>/g,

- une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100 g, de préférence allant de 200 à 295 ml/100 g,
- un rapport surface spécifique BET/surface spécifique CTAB allant de 1,0 à 1,6.

5 Les polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule (I) sont connus depuis longtemps, et sont notamment commercialisés par la Société ATOFINA sous la dénomination VULTAC®. Ils peuvent être préparés par réaction du monochlorure ou du dichlorure de soufre sur un alkyl phénol, à une température comprise entre 100 et 200 °C, selon la réaction suivante :

10



On peut citer comme référence de fabrication de ces produits le brevet US 2 422 156 ou US 3 968 062.

15 Selon une variante préférée, on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié au noyau aromatique.

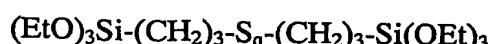
Selon une variante particulièrement avantageuse, R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.

20 On utilise encore plus préférentiellement comme mélange de composés de formule (I) un mélange dans lequel la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5. Ces valeurs moyennes sont calculées par l'homme du métier à partir de données RMN du proton et par dosage pondéral du soufre.

On préfère mettre en œuvre comme agent de couplage dans la composition selon l'invention une combinaison du produit de formule (I) et du produit (II) dans laquelle le rapport du poids (I) / (II) est compris entre 1 et 3, et, de préférence, voisin de 2.

25 La présente invention a également pour objet l'agent de couplage tel que défini précédemment.

Le produit (II) dénommé tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle est un mélange de composés de formule :



dans laquelle la valeur moyenne de  $q$  est d'environ 4.

Ce produit est disponible commercialement, par exemple auprès de Degussa AG (Allemagne) sous la marque Si-69®.

Selon une variante préférée, le produit (II) est mis en œuvre dans la composition 5 selon l'invention sous la forme d'un mélange 50% / 50% en poids avec du noir de carbone.

Lorsque, conformément à une variante préférée de l'invention, on utilise comme charge renforçante, une charge blanche, spécialement la silice, la composition selon l'invention est obtenue en mélangeant à 100 parties en poids d'élastomère(s) diénique(s) :

- de 10 à 200 parties en poids de charge blanche renforçante, de préférence entre 20 10 et 150, et

- de 0,5 à 10 parties en poids d'agent de couplage tel que défini précédemment, de préférence de 2 à 8.

Selon une variante préférentielle, on mélange à 100 parties en poids d'élastomère(s) diénique(s) de 50 à 100 parties en poids de silice, et de 5 à 7 parties en poids de l'agent de 15 couplage.

Selon une variante préférée, le procédé de préparation de la composition vulcanisable au soufre selon l'invention comprend en outre l'incorporation des additifs non soufrés usuellement utilisés dans les compositions élastomériques destinées à la fabrication des bandes de roulement, à l'exception du système de vulcanisation. Il peut s'agir notamment 20 de plastifiants, pigments, antioxydants, des activateurs de vulcanisation, des huiles d'extension naphténiques ou aromatiques. Selon cette variante, l'élastomère diénique, la charge renforçante, les produits (I) et (II), et les additifs non soufrés sont soumis à un travail mécanique dans tout dispositif approprié comme par exemple dans un mélangeur ou une boudineuse pendant la durée appropriée, de telle sorte qu'il comprenne au moins une étape 25 thermique dont la température est comprise entre 130°C et 170°C, de préférence entre 130 et 150°C.

La durée appropriée du travail thermo-mécanique varie en fonction des conditions opératoires retenues par l'homme du métier, et en particulier de la température choisie et comprise dans l'intervalle indiqué ci-dessus, de la nature et du volume des constituants soumis 30 au travail mécanique. L'essentiel est que le travail mécanique entraîne une excellente dispersion de la charge, se traduisant particulièrement dans le cas où l'on utilise de la silice comme charge, par une diminution de la taille des particules correspondantes. Il est également important que l'énergie requise soit atteinte par le couple temps-température et ce avec un

nombre variable d'étapes utilisées pour atteindre ce niveau d'énergie, afin que l'on obtienne la maximisation du rapport : module d'allongement à 300% / module d'allongement à 100%. Ce rapport est l'un des paramètres couramment utilisé par l'homme du métier pour contrôler l'efficacité du renforcement de l'élastomère par la charge.

5       Ainsi, en fonction des dispositifs thermo-mécaniques utilisés pour réaliser ce travail thermo-mécanique, la durée du dit travail peut varier de 1 minute à 20 minutes, et pourra être déterminée par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, et du contrôle des propriétés de la composition utilisée sous forme de bande de roulement de pneumatiques. Ainsi le travail thermo-mécanique peut ne comprendre qu'une seule étape thermo-mécanique 10 de durée, de température et apportant l'énergie d'intensité ou comprendre plusieurs étapes thermo-mécaniques pouvant être séparées par au moins une étape de refroidissement.

15      A la composition obtenue selon la variante qui vient d'être décrite, on ajoute en outre avantageusement un système de vulcanisation comprenant notamment le soufre et les accélérateurs de vulcanisation, par travail mécanique de finition, par exemple en utilisant un mélangeur externe à une température inférieure à 100°C. On utilise comme système de vulcanisation un système usuel, comprenant par exemple outre le soufre des accélérateurs de vulcanisation comme une sulfénamide et/ou la diphenylguanidine.

20      La présente invention a également pour objet un article moulé susceptible d'être obtenu par mise en forme de la composition obtenue après incorporation du système de vulcanisation, puis chauffage.

25      Après mise en forme de la composition dans un moule de forme désirée, par exemple par coulage, le chauffage conduit à la vulcanisation (ou cuisson) de la composition. De manière connue, ce chauffage s'effectue à une température allant généralement de 130 à 200 °C, éventuellement sous pression, et durant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 minutes, en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

30      On préfère comme article moulé selon l'invention des bandes de roulement de pneumatiques, en raison de leurs propriétés avantageuses de résistance à la traction, d'adhérence sur sol mouillé, et de résistance au roulement.

La présente invention est illustrée à titre non limitatif par les exemples suivants.

**Exemple 1 :** Composition de poly(styrène-butiène) (ou SBR) et polybutadiène, renforcée par de la silice et comprenant 4 parties en poids de produit (I) et 2 parties en poids de produit (II) :

5           **A- Préparation de la composition :**

On introduit dans un mélangeur interne de 2 litres de type Banbury dans l'ordre : le SBR, le polybutadiène, les trois quarts de la silice, le produit (I) et le produit (II) constituant l'agent de couplage, le reste de la silice, puis les additifs non soufrés.

10           L'ensemble est mélangé jusqu'à ce que la température atteigne 145°C, soit environ durant 5 minutes. On poursuit le mélange durant 4 minutes à cette même température.

15           La composition ainsi obtenue est transférée dans un mélangeur externe bicylindrique, dont chaque cylindre a un diamètre de 300 mm et une longueur de 700 mm. On ajoute alors à la composition le système de vulcanisation comprenant le soufre et les 2 accélérateurs de vulcanisation, à une température inférieure à 100°C. On poursuit le mélange durant environ 5 minutes.

La teneur des différents ingrédients utilisés pour préparer la composition est indiquée dans le tableau I ci-après. Cette teneur est exprimée en parties en poids sur la base de 100 parties en poids d'élastomères.

20           **B- Propriétés rhéologiques :**

On mesure la viscosité Mooney sur la composition préparée conformément à A.

La viscosité Mooney est le résultat de la mesure de l'indice consistométrique effectuée selon la Norme Française NF T43-005 éditée par l'Association Française de Normalisation. Cette mesure réalisée sur un caoutchouc non vulcanisé se fait à l'aide d'un 25 appareil appelé "consistomètre à cisaillement".

Le résultat est indiqué dans le tableau II ci-après.

**C- Vulcanisation de la composition :**

Une partie de la composition est mise sous forme de plaque, puis vulcanisée à une 30 température de 170 °C durant 20 minutes. La plaque est ensuite découpée en éprouvettes de type haltères (H2).

Une autre partie de la composition est mise sous forme d' éprouvettes de type Goodrich ( cylindres 25 x 18 mm) qui sont ensuite vulcanisées à une température de 170 °C durant 25 minutes.

5

**D- Propriétés de la composition vulcanisée :**

On mesure sur les éprouvettes les paramètres suivants : M300/M100, tgd à 0°C et 10 Hz, tgd à 60°C et 10 Hz.

Le rapport Module 300% / Module 100% (ou encore M300/M100), représentatif de l'indice de renforcement de la charge, est calculé à partir d'essais de tractions réalisés 10 conformément à la Norme Française NF T46-002, sur les éprouvettes de type haltères.

Tgd mesurée à une température de 0°C et à une fréquence de 10 Hz permet de caractériser l'adhérence sur sol mouillé : plus la valeur de tgd à cette température est élevée, meilleure sera l'adhérence sur sol mouillé. Tgd mesurée à une température de 60°C et à une fréquence de 10 Hz permet de caractériser la résistance au roulement : plus la valeur de tgd à 15 cette température est faible, plus faible sera la résistance au roulement et plus grande sera l'économie de carburant. Ces 2 paramètres sont mesurés conformément à la norme ISO 4664:1998 concernant les propriétés viscoélastiques en régime dynamique, sur les éprouvettes de type Goodrich.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II ci-après.

20

**Exemple 2 :**

On répète l'exemple 1, en modifiant les teneurs en produits (I) et (II) comme indiqué dans le tableau I.

25

On obtient les propriétés rassemblées dans le tableau II.

**Exemple de référence (comparatif) :**

On répète l'exemple 1, en utilisant comme agent de couplage exclusivement le produit (II) à une teneur de 6,4 parties en poids (pour 100 parties en poids d'élastomères). Cette teneur correspond à celle du brevet EP 0501227 en organosilane polysulfuré, et à la 30 teneur usuelle d'introduction du Si-69® dans l'industrie du pneumatique.

Les propriétés mesurées sont également rassemblées dans le tableau II.

Les exemples selon l'invention font apparaître un indice consistométrique (viscosité Mooney) légèrement supérieur à celui de l'exemple de référence, mais qui reste cependant à un niveau tout à fait acceptable pour avoir des compositions élastomériques vulcanisables au soufre qui soient aptes à la mise en œuvre, notamment en ce qui concerne les opérations de 5 coulage dans un moule préalablement à la mise en forme par vulcanisation.

De même l'indice de renforcement des exemples 1 et 2 est sensiblement du même ordre que celui obtenu pour l'exemple de référence.

En revanche, et de manière surprenante, les valeurs de tgd indiquent que l'adhérence sur sol mouillé et la résistance au roulement pour les exemples selon l'invention sont 10 nettement améliorées par rapport à la référence, alors que ces exemples permettent de plus une diminution du coût de l'agent de couplage, le produit (I) étant en effet nettement moins coûteux que le Si69®.

**Tableau I**

	<b>Exemple 1</b>	<b>Exemple 2</b>	<b>Référence</b>
Elastomère SBR (1)	103,12 (soit 75 de SBR)	103,12 (soit 75 de SBR)	103,12 (soit 75 de SBR)
Polybutadiène (2)	25	25	25
Silice (3)	80	80	80
Huile aromatique (4)	4,38	4,38	4,38
Oxyde de zinc (5)	2,5	2,5	2,5
Acide stéarique (6)	2,5	2,5	2,5
Antioxydant (7)	2	2	2
AntiUV (8)	1,5	1,5	1,5
Soufre (9)	1,4	1,4	1,4
Sulfénamide (10)	1,7	1,7	1,7
Diphénylguanidine (11)	2	2	2
Produit (I) (12)	4	3	0
Produit (II) (13)	2	2	6,4

15

Les caractéristiques des ingrédients utilisés dans le tableau I ci-dessus sont les suivantes :

(1) copolymère Styrene-Butadiène préparé en solution, disponible commercialement sous la forme d'un élastomère étendu à 27,3 % d'huile, ayant une teneur en styrène de 25 %, une teneur en liaisons vinyliques de 55 %, une teneur en liaisons trans-1,4 de 12%, et une teneur en liaisons cis-1,4 de 8%. Ce produit est vendu sous la dénomination commerciale

5 SBR Buna VSL 5525-1 par la Société Bayer.

(2) polybutadiène ayant un pourcentage de liaison cis-1,4 de 96,5 %

(3) silice hautement dispersible ayant une surface BET et CTAB d'environ 150 à 160 m<sup>2</sup>/g vendue sous la dénomination commerciale Zéosil 1165 MP par la Société Rhodia

10 (4) huile aromatique vendue sous la dénomination commerciale Huile Mobilsol K par la Société Mobil

(5) et (6) activateurs de vulcanisation

(7) Antioxydant vendu sous la dénomination commerciale Antiox 6PPD

(8) Antilux 500

(9) soufre élémentaire ayant une taille de particule en dessous de 300 µm

15 (10) Cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide, accélérateur de vulcanisation vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale EKALAND CBS

(11) accélérateur de vulcanisation vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale EKALAND DPG

20 (12) Polysulfure de poly(alkyl phénol) disponible sous la dénomination Vultac® TB7 auprès de la Société ATOFINA : mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical tertio-butyle, n et n' sont chacun en moyenne égaux à environ 2, et p est égal à environ 5 en moyenne.

(13) tétrasulfure de bis-triethoxsilylpropyle disponible sous la dénomination commerciale de Si-69® auprès de Degussa AG

25

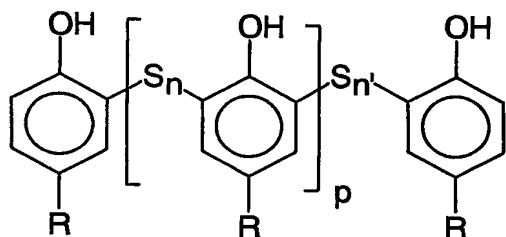
Tableau II

	Composition vulcanisable	Article vulcanisé		
		Indice consistométrique (Mooney)	M300/M100	tgd à 0°C
	Viscosité	Indice de renforcement	Adhérence sur sol mouillé	Résistance au roulement
Exemple 1	94	4,4	0,633	0,115
Exemple 2	91	4,6	0,593	0,125
Référence	71	4,9	0,519	0,129

## REVENDICATIONS

5 **1.** Composition élastomérique vulcanisable au soufre comprenant au moins un élastomère diénique et au moins une charge renforçante, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant le mélange dudit élastomère et de ladite charge, avec une quantité efficace d'un agent de couplage consistant en une combinaison de :

- 10 à 90 %, de préférence de 50 à 70 % d'un produit (I) consistant en un mélange de polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule :



(I)

dans laquelle :

- R est un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 10 ;

15 - n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 8, de préférence entre 1 et 4,

- p est un entier compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20 ; et

- de 10 à 90%, de préférence de 30 à 50 % d'un produit (II) constitué par le tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle.

20

**2.** Composition élastomérique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise un ou plusieurs élastomères choisis parmi le polybutadiène ou le poly(styrène-butadiène).

25

**3.** Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'on utilise une charge renforçante blanche.

**4.** Composition élastomérique selon la revendication 3, caractérisée en ce que la charge blanche est de la silice, prise seule ou en mélange avec de l'alumine.

5. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié au noyau aromatique.

5

6. Composition élastomérique selon la revendication 5, caractérisée en ce que R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.

10 7. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que on utilise comme mélange de composés de formule (I) un mélange dans lequel la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5.

15 8. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le rapport du poids (I) / (II) est compris entre 1 et 3, et, de préférence, voisin de 2.

9. Composition élastomérique selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée en ce que l'on mélange à 100 parties en poids d'élastomère(s) diénique(s):

- de 10 à 200 parties en poids de charge blanche renforçante, de préférence entre 20 et 150, et

20 - de 0,5 à 10 parties en poids d'agent de couplage tel que défini précédemment, de préférence de 2 à 8.

25 10. Composition élastomérique selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'on mélange à 100 parties en poids d'élastomère(s) diénique(s), de 50 à 100 parties en poids de silice, et de 5 à 7 parties en poids de l'agent de couplage.

11. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'on incorpore en outre des additifs non soufrés usuels.

30 12. Composition élastomérique selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'élastomère diénique, la charge renforçante, les produits (I) et (II), et les additifs non soufrés sont soumis à un travail mécanique comprenant au moins une étape thermique dont la température est comprise entre 130°C et 170°C, de préférence entre 130 et 150°C.

**13.** Composition élastomérique selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que on ajoute en outre un système de vulcanisation comprenant notamment le soufre et les accélérateurs de vulcanisation, par travail mécanique de finition.

5

**14.** Agent de couplage tel que défini dans l'une des revendications 1 et 5 à 8.

**15.** Article moulé susceptible d'être obtenu par mise en forme de la composition telle que définie dans la revendication 13, puis par chauffage.

10

**16.** Article moulé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il s'agit de bandes de roulement de pneumatiques.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001328

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K5/548 C08K3/36 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08K C08L B60C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/42256 A (CABOT CORP) 13 November 1997 (1997-11-13) cited in the application claims 1,23,26-30,36-40,43,45 page 2, paragraph 2 page 19, paragraph 3 page 53, line 23 - page 56, line 13 page 56, lines 29-30 page 57, lines 19-27 page 58, paragraph 3 example all	1-16
A	EP 0 501 227 A (MICHELIN & CIE) 2 September 1992 (1992-09-02) cited in the application claims 1,9,10 page 3, lines 26-47 table 1	1-16
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2004

Date of mailing of the international search report

09/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001328

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/96463 A (MILLS TIMOTHY A ; WONG WAI KEUNG (BE); EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC (US) 20 December 2001 (2001-12-20) claims 1-4 tables 1,2,4a -----	1-16
A	EP 0 700 958 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 13 March 1996 (1996-03-13) tables 1,2 -----	1-16
A	US 5 534 574 A (SINSKY MARK S ET AL) 9 July 1996 (1996-07-09) claims 1-3 tables 1-5 example III -----	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001328

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9742256	A 13-11-1997	US	6172154 B1	09-01-2001
		US	5916956 A	29-06-1999
		AU	2825597 A	26-11-1997
		CA	2253548 A1	13-11-1997
		EP	0896604 A1	17-02-1999
		ID	16862 A	20-11-1997
		JP	2000510178 T	08-08-2000
		TW	434279 B	16-05-2001
		WO	9742256 A1	13-11-1997
		US	6291572 B1	18-09-2001
		ZA	9703816 A	01-12-1997
EP 0501227	A 02-09-1992	FR	2673187 A1	28-08-1992
		AT	131190 T	15-12-1995
		AU	644040 B2	02-12-1993
		AU	1117792 A	27-08-1992
		BR	9200632 A	27-10-1992
		CA	2061752 A1	26-08-1992
		DE	69206445 D1	18-01-1996
		DE	69206445 T2	25-04-1996
		EP	0501227 A1	02-09-1992
		ES	2080352 T3	01-02-1996
		JP	2635881 B2	30-07-1997
		JP	7196850 A	01-08-1995
		MX	9200618 A1	01-08-1992
		OA	9855 A	15-08-1994
		US	5227425 A	13-07-1993
		ZA	9201324 A	28-10-1992
WO 0196463	A 20-12-2001	US	6624220 B1	23-09-2003
		AU	5967501 A	24-12-2001
		BR	0111626 A	06-05-2003
		CA	2413094 A1	20-12-2001
		CN	1436210 T	13-08-2003
		CZ	20024077 A3	14-01-2004
		EP	1309657 A2	14-05-2003
		HU	0302341 A2	28-10-2003
		JP	2004503412 T	05-02-2004
		PL	359968 A1	06-09-2004
		TW	539710 B	01-07-2003
		WO	0196463 A2	20-12-2001
		AU	5754801 A	24-12-2001
		BR	0111602 A	06-05-2003
		CA	2412179 A1	20-12-2001
		CN	1436209 T	13-08-2003
		CZ	20024076 A3	14-01-2004
		EP	1294804 A2	26-03-2003
		HU	0302338 A2	28-10-2003
		JP	2004503644 T	05-02-2004
		TW	574297 B	01-02-2004
		WO	0196462 A2	20-12-2001
EP 0700958	A 13-03-1996	CA	2134838 A1	13-03-1996
		DE	69506063 D1	24-12-1998
		DE	69506063 T2	12-05-1999
		EP	0700958 A1	13-03-1996
		ES	2124944 T3	16-02-1999
		US	5679729 A	21-10-1997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0700958	A	US	5719208 A	17-02-1998
US 5534574	A	09-07-1996	AU 695302 B2 AU 4797796 A BR 9600880 A CA 2154859 A1 CN 1141313 A EP 0731134 A1 JP 8259735 A TR 960862 A1	13-08-1998 19-09-1996 30-12-1997 11-09-1996 29-01-1997 11-09-1996 08-10-1996 21-10-1996

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08K5/548 C08K3/36 C08J3/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08K C08L B60C C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97/42256 A (CABOT CORP) 13 novembre 1997 (1997-11-13) cité dans la demande revendications 1,23,26-30,36-40,43,45 page 2, alinéa 2 page 19, alinéa 3 page 53, ligne 23 - page 56, ligne 13 page 56, ligne 29-30 page 57, ligne 19-27 page 58, alinéa 3 exemple a11	1-16
A	EP 0 501 227 A (MICHELIN & CIE) 2 septembre 1992 (1992-09-02) cité dans la demande revendications 1,9,10 page 3, ligne 26-47 tableau 1	1-16
	-/-	

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dury, O

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01/96463 A (MILLS TIMOTHY A ; WONG WAI KEUNG (BE); EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC (US) 20 décembre 2001 (2001-12-20) revendications 1-4 tableaux 1,2,4a	1-16
A	EP 0 700 958 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 13 mars 1996 (1996-03-13) tableaux 1,2	1-16
A	US 5 534 574 A (SINSKY MARK S ET AL) 9 juillet 1996 (1996-07-09) revendications 1-3 tableaux 1-5 exemple III	1-16

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9742256	A 13-11-1997	US 6172154 B1 US 5916956 A AU 2825597 A CA 2253548 A1 EP 0896604 A1 ID 16862 A JP 2000510178 T TW 434279 B WO 9742256 A1 US 6291572 B1 ZA 9703816 A	09-01-2001 29-06-1999 26-11-1997 13-11-1997 17-02-1999 20-11-1997 08-08-2000 16-05-2001 13-11-1997 18-09-2001 01-12-1997
EP 0501227	A 02-09-1992	FR 2673187 A1 AT 131190 T AU 644040 B2 AU 1117792 A BR 9200632 A CA 2061752 A1 DE 69206445 D1 DE 69206445 T2 EP 0501227 A1 ES 2080352 T3 JP 2635881 B2 JP 7196850 A MX 9200618 A1 OA 9855 A US 5227425 A ZA 9201324 A	28-08-1992 15-12-1995 02-12-1993 27-08-1992 27-10-1992 26-08-1992 18-01-1996 25-04-1996 02-09-1992 01-02-1996 30-07-1997 01-08-1995 01-08-1992 15-08-1994 13-07-1993 28-10-1992
WO 0196463	A 20-12-2001	US 6624220 B1 AU 5967501 A BR 0111626 A CA 2413094 A1 CN 1436210 T CZ 20024077 A3 EP 1309657 A2 HU 0302341 A2 JP 2004503412 T PL 359968 A1 TW 539710 B WO 0196463 A2 AU 5754801 A BR 0111602 A CA 2412179 A1 CN 1436209 T CZ 20024076 A3 EP 1294804 A2 HU 0302338 A2 JP 2004503644 T TW 574297 B WO 0196462 A2	23-09-2003 24-12-2001 06-05-2003 20-12-2001 13-08-2003 14-01-2004 14-05-2003 28-10-2003 05-02-2004 06-09-2004 01-07-2003 20-12-2001 24-12-2001 06-05-2003 20-12-2001 13-08-2003 14-01-2004 26-03-2003 28-10-2003 05-02-2004 01-02-2004 20-12-2001
EP 0700958	A 13-03-1996	CA 2134838 A1 DE 69506063 D1 DE 69506063 T2 EP 0700958 A1 ES 2124944 T3 US 5679729 A	13-03-1996 24-12-1998 12-05-1999 13-03-1996 16-02-1999 21-10-1997

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs au

res de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001328

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0700958	A	US	5719208 A	17-02-1998
US 5534574	A	09-07-1996	AU 695302 B2 AU 4797796 A BR 9600880 A CA 2154859 A1 CN 1141313 A EP 0731134 A1 JP 8259735 A TR 960862 A1	13-08-1998 19-09-1996 30-12-1997 11-09-1996 29-01-1997 11-09-1996 08-10-1996 21-10-1996